

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-330654  
(43)Date of publication of application : 15.12.1998

(51)Int.CI. C09D 5/14  
A01N 59/16  
A61L 2/16  
// B22F 9/24

(21)Application number : 09-142262 (71)Applicant : SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD  
(22)Date of filing : 30.05.1997 (72)Inventor : SHIGERU KEIJIRO  
INOUE YOSHITOMO  
KURINO YASUYUKI  
YAZAWA TAKAKO

## (54) PRODUCTION OF ANTIMICROBIAL COATING FILM AND ANTIMICROBIAL COATING FILM FORMED THEREBY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an antimicrobial coating film free from adverse effect as its discoloration due to the antimicrobial ingredient and affording antimicrobial effect such as mildewproofness and algaproofness, by applying an antimicrobial coating material containing a small amount of silver ultra-microparticles to form a coating film which, in turn, is heated at a specific temperature.

**SOLUTION:** This antimicrobial coating film is obtained by applying an antimicrobial coating material containing 0.001–1 wt.%, based on the matrix resin, of silver ultra-microparticles ≤50 nm in average size to form a coating film, which, in turn, is heated at 150–250°C for pref. 20–80 min.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-330654

(43)公開日 平成10年(1998)12月15日

(51)Int.Cl.  
C 0 9 D 5/14  
A 0 1 N 59/16  
A 6 1 L 2/16  
// B 2 2 F 9/24

識別記号

F I  
C 0 9 D 5/14  
A 0 1 N 59/16  
A 6 1 L 2/16  
B 2 2 F 9/24

A  
A  
E

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-142262

(22)出願日 平成9年(1997)5月30日

(71)出願人 000183266  
住友大阪セメント株式会社  
東京都千代田区神田美土代町1番地  
(72)発明者 茂 啓二郎  
千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式会社新材料事業部内  
(72)発明者 井上 善智  
千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式会社新材料事業部内  
(72)発明者 栗野 荘行  
千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式会社新材料事業部内  
(74)代理人 弁理士 土橋 翔

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 抗菌性塗膜の製造方法および該方法により形成された抗菌性塗膜

(57)【要約】

【課題】 含有抗菌成分による変色の悪影響がない抗菌性塗膜およびその製造方法に関し、短期的にも長期的にも塗膜が含有抗菌成分の存在による変色がなく、抗菌性にも優れた塗膜ができるようにすることを課題とする。

【解決手段】 平均粒径 50 nm以下の銀超微粒子を樹脂成分に対して 0.001~1 重量%含有する抗菌性塗料を塗布して被膜を形成し、該被膜を温度 150~250 °Cで加熱する構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】平均粒径が50nm以下の銀超微粒子を樹脂成分に対して0.001~1重量%含有する抗菌性塗料を塗布して被膜を形成し、該被膜を温度150~250℃で加熱することを特徴とする抗菌性塗膜の製造方法。

【請求項2】請求項1記載の製造方法により形成されたことを特徴とする抗菌性塗膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、含有抗菌成分による変色の悪影響がない抗菌性塗膜の製造方法および該方法により形成された抗菌性塗膜に関する。なお、本明細書においては、抗菌性とは、防黴性、防藻性をも意味するものとする。

## 【0002】

【従来の技術】金属銀は古くから抗菌性を有することが知られている。しかし、金属銀粉末は褐色乃至黒色であるため、銀粉末を抗菌成分として通常の塗料に添加して塗布すると、得られる塗膜の色調が変化し、彩度に劣るため、使用範囲が制限されていた。そこで、従来より銀を含有する抗菌性塗膜にあっては、銀をイオン或いは金属の状態で担持した無機系化合物を含有する塗料を用いて形成されてなるものが一般的であった。

【0003】【従来技術の問題点】しかし、銀をイオンの状態で担持した無機系化合物を含有する塗料を用いて形成された抗菌性塗膜であっても、長期的には、無機系化合物に担持された銀イオンが、銀に還元される際に樹脂を酸化するため、塗膜が変色するという問題点を依然として有していた。一方、銀を金属の状態で担持した無機系化合物を含有する塗料を用いて形成された抗菌性塗膜にあっては、金属銀本来の抗菌性が銀イオンよりも小さいのみならず担持体に担持されているため、抗菌性能を充分に発揮させることができないという問題点を有していた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術が有する問題点に鑑みてなされたものであり、その解消のため具体的に設定した課題は、短期的にも長期的にも塗膜が含有抗菌成分の存在による変色がなく、抗菌性にも優れた抗菌性塗膜の製造方法および該方法により形成された抗菌性塗膜を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明による請求項1に係る抗菌性塗膜の製造方法は、平均粒径50nm以下の銀超微粒子を樹脂成分に対して0.001~1重量%含有する抗菌性塗料を塗布して被膜を形成し、該被膜を温度150~250℃で加熱することを特徴とするものである。

【0006】また、請求項2に係る抗菌性塗膜は、請求項1記載の製造方法により形成されていることを特徴とするものである。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明における実施の形態について具体的に説明する。ただし、この実施の形態は、本発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであって、特に指定のない限り、発明内容を限定するものではない。

【0008】この実施の形態においては、図1に示すように、銀超微粒子を抗菌成分として分散させて含有した塗料を非塗装物に塗布して塗膜を形成させ(図1(A))、塗膜を有する非塗装物を加熱処理する(図1(B))ことにより、従来技術の問題点を解消させたものである。

【0009】塗料としては、平均粒径が50nm以下の銀超微粒子を抗菌成分とし、樹脂成分に対して0.001~1重量%含有させた塗料を使用する。ここで用いられる銀超微粒子は、平均粒径が50nm以下のものであれば、特に制限されるものでなく、例えば、クエン酸銀を硫酸第1鉄により還元して銀をコロイドとして析出させる方法、硝酸銀水溶液にバーナの炎を当てて銀をコロイドとして析出させる方法等の公知の方法で製造されたものを用いることができる。

【0010】なお、平均粒径が50nmを上回る銀微粒子を用いると、変色した膜が生じる。また、銀超微粒子の塗料中の配合量は、樹脂に対して0.001~1重量%が好適であり、銀超微粒子の添加量は0.001重量%を下回ると充分な抗菌性が得られず、また1重量%を上回ると変色した抗菌性塗膜が生じる。更に、用いる樹脂は、特に制限されるものでなく、150~250℃の加熱に耐え、変質しないものであればよく、好適には焼付け硬化タイプのものが良い。

【0011】抗菌性塗膜は、平均粒径が50nm以下の銀超微粒子を分散させた抗菌性塗料を塗布して被膜を形成し、この被膜を150~250℃の温度下で加熱することにより得られ、銀の存在に起因した着色が消失したものとなる。着色が消失する理由としては、必ずしも定かではないが、塗膜中の銀微粒子が前記加熱処理により更に微小化し、この微小化した銀微粒子が拡散して分散するためと考えられる。

【0012】すなわち、従来の銀粉末を含有する塗膜では、図2に示すように、塗膜3中に銀粉末4が分散されているが(図2(A))、加熱処理を行ったとしても銀粉末4が微小化して拡散することなく、略同じ大きさの銀粉末が分散している状態が保持され(図2(B))、また、従来の銀イオンまたは銀粒子6aを担持した無機化合物6を含有する塗膜5では、図3に示すように、塗膜5中に無機化合物6が分散しているが(図3(A))、加熱処理を行ったとしても無機化合物6に変化がない(図3(B))のに対して、本発明による抗菌性塗膜1では、図1に示すごとく、塗膜1中に分散している銀超微粒子2が(図1(A))、加熱処理したこ

とによって更に微小化して分散しているため(図1(B))、銀の存在に起因した着色が消失し、金属粉末の存在による変色の悪影響を回避させることができる。

【0013】なお、加熱温度が150℃を下回ると銀の存在による着色が消失せず、また、温度が250℃を上回ると樹脂が劣化する。加熱時間については、特に制限はないが、20～80分で充分である。

【0014】また、拡散後の銀超微粒子は、イオン化していないため、塗膜中の樹脂成分を酸化変色させず、更に、加熱処理により微小化されて、更に拡散しているため、銀イオンに劣らぬ極めて優れた抗菌性を発揮するものとなる。

#### 【0015】

##### 【実施例】

###### 【実施例1】

###### A：塗料の調整

平均粒径20nmの銀超微粒子を次の方法にて製造した。20重量%の硝酸銀水溶液にガスバーナの炎を当て、銀超微粒子を析出させた。この銀超微粒子を3000rpmの遠心分離器にて分離し、洗浄後、再度水に分散させた。次いで、この方法にて製造された平均粒径20nmの銀超微粒子を、樹脂成分に対して0.01重量%となるよう、市販のアクリルメラミン電着塗料に添加し、よく混合して抗菌性塗料を得た。

###### 【0016】B：抗菌性塗膜の形成

前記Aにて調整した抗菌性塗料をアルマイト板に電着塗装したところ、塗膜が銀に起因して淡黄色に着色した。これを大気中、190℃の温度で30分焼き付けて抗菌性塗膜を有する抗菌処理品を得た。なお、この抗菌処理品の表面に形成された抗菌性塗膜は銀の存在に起因した着色が消失し、無色であった。

###### 【0017】C：抗菌性試験

前記Bにて得られた抗菌処理品につき、銀等無機抗菌剤研究会制定のフィルム密着法にて抗菌性を試験したところ、明らかな菌の減少が認められた。その結果を表1に示す。

【0018】なお、前記フィルム密着法の概要は次の通りである。「5cm×5cmの平板状の試験体上に、1

/500に希釈した普通ブイヨンを含み、菌濃度約 $10^5$ cfu/mlに調整した大腸菌、黄色ブドウ球菌の菌液を0.5ml接種し、その菌液の上に試験体と同一形状のポリエチレン製フィルムを載せる。そして、これを温度35℃にて24時間培養した後、生菌数を寒天平板法で測定する。」

###### 【0019】D：暴露試験

Bで得た試験体を400時間、サンシャインウェザーメータ中に暴露して促進試験に供したところ、暴露後においても塗膜に変色は認められなかった。

###### 【0020】【実施例2】

###### A：塗料の調整

クエン酸ナトリウム2水和物140g、硫酸第一鉄75gを含む水溶液600gに、硝酸銀25gを含む水溶液を温度5℃の条件下にて滴下し、銀超微粒子を生成させた。この銀超微粒子を水洗後、遠心分離し、純水525gを加え、銀超微粒子分散液を得た。分散液中における銀超微粒子の平均粒径は50nmであった。この銀超微粒子分散液を用いた他は、実施例1に準じて抗菌性塗料を得た。

###### 【0021】B：抗菌性塗膜の形成

前記Aにて調整した抗菌性塗料を実施例1と同一のアルマイト板に電着塗装したところ、塗膜が銀に起因して淡黄色に着色した。これを実施例1に準じて焼付けして抗菌性塗膜を有する抗菌処理品を得た。なお、この抗菌処理品の表面に形成された抗菌性塗膜は銀の存在に起因した着色が消失し、無色であった。

###### 【0022】C：抗菌性試験

前記Bにて得られた抗菌処理品につき、実施例1に準じて抗菌性を試験したところ、明らかな菌の減少が認められた。その結果を表1に示す。

###### 【0023】D：暴露試験

Bで得た試験体を実施例1に準じて促進試験に供したところ、暴露後においても塗膜に変色は認められなかった。

###### 【0024】

###### 【表1】

	菌の種類	試験前(0 hr)	24 hr 経過後
実施例1の 抗菌処理品生菌数 (cfu/ml)	大腸菌	$8.4 \times 10^5$	5 >
	黄色ブドウ球菌	$6.6 \times 10^5$	5 >
実施例2の 抗菌処理品生菌数 (cfu/ml)	大腸菌	$2.3 \times 10^5$	5 >
	黄色ブドウ球菌	$4.5 \times 10^5$	5 >
実施例1の 未処理品生菌数 (cfu/ml)	大腸菌	$8.4 \times 10^5$	$2.7 \times 10^5$
	黄色ブドウ球菌	$6.6 \times 10^5$	$2.3 \times 10^5$

【0025】〔比較例1〕平均粒径 60 nmの銀微粒子を用いた以外は実施例に準じて抗菌処理品を得た。この抗菌処理品の抗菌性塗膜は淡黒色に変色していた。この抗菌処理品（抗菌性試験前）を実施例と同様に400時間、サンシャインウェザーメータ中に暴露して促進試験に供したところ、暴露後においては塗膜が黄褐色に変色していることが認められた。

【0026】〔比較例2〕銀の量が実施例と同一となるように銀イオン系無機抗菌剤を用いた抗菌性塗膜を有する抗菌処理品を実施例に準じて製造した。この抗菌処理品の抗菌性を実施例に準じて測定したところ、24時間後には大腸菌、黄色ブドウ球菌とも全て死滅していることが確認された。この比較例から、本発明の抗菌性塗膜は、銀イオン系無機抗菌剤を用いた抗菌性塗膜に劣らぬ抗菌効果を有することが判明した。

【0027】〔参考例〕実施例に用いた市販のアクリルメラミン電着塗料をアルマイト板に電着塗装したところ、着色は認められなかった。これを更に大気中にて温度190℃で80分焼き付けたところ、変色はなく、無色であった。

#### 【0028】

【発明の効果】本発明による請求項1に係る抗菌性塗膜の製造方法では、平均粒径 50 nm以下の銀超微粒子を樹脂成分に対して0.001～1重量%含有する抗菌性塗料を塗布して被膜を形成し、この被膜を温度150～250℃で加熱することにより、短期的にも長期的にも、抗菌成分である銀に影響されて変色するような弊害がなく、か

つ銀イオンに劣らぬ極めて優れた抗菌性を備えた塗膜を得ることができる。

【0029】請求項2に係る抗菌性塗膜では、平均粒径50 nm以下の銀超微粒子を樹脂成分に対して0.001～1重量%含有する被膜を温度150～250℃で加熱したことにより、銀による着色が消失し、抗菌成分による変色がなく樹脂成分の劣化を生じないで効果的に充分な抗菌性を発揮させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の塗膜における銀超微粒子の分散状態を示す説明図であり、(A)は塗布直後の状態、(B)は加熱後の状態である。

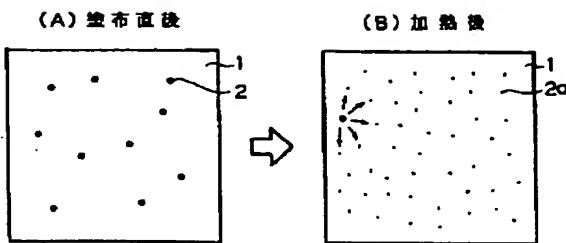
【図2】従来法による塗膜における銀粉末の分散状態を示す説明図であり、(A)は塗布直後の状態、(B)は加熱後の状態である。

【図3】従来法による塗膜における銀イオンを担持した無機系化合物の分散状態を示す説明図であり、(A)は塗布直後の状態、(B)は加熱後の状態である。

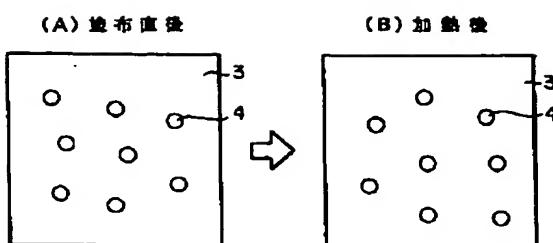
#### 【符号の説明】

- 1 塗膜
- 2 銀超微粒子
- 2a さらに微小化した銀超微粒子
- 3 塗膜
- 4 銀粉末
- 5 塗膜
- 6 銀イオンを担持した無機化合物
- 6a 銀イオンまたは銀粒子

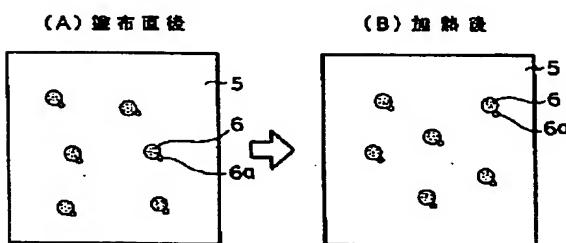
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 矢澤 孝子

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ  
メント株式会社新材料事業部内